This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

CHEM. LIB.
QD
305
.H6
778

.7 S78

Staedler, G.

Untersuchungen über das Choral. 1846

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.

B 454367

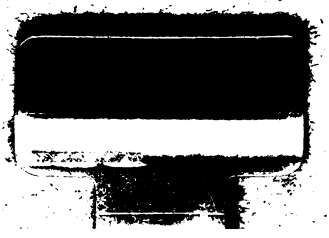
Digitized by Google

GENERAL LIBRARY
OF
UNIVERSITY OF MICHIGAN

PRESENTED BY

.....

..... 1899 .....



Digitized by Google

Chemical Library
QD
305
.H6
S778

Digitized by Google

Digitized by Google

Untersuchungen

über das

CHLORAL.

INAUGURAL-DISSERTATION

von

G. STAEDELER.

Dr. Phil.

Göttingen,

gedruckt in der Officin von E. A. Huth.

1846.

Digitized by Google

Digitized by Google

Untersuchungen

über das

T6560

CHLORAL.

INAUGURAL-DISSERTATION

von

G. STAEDELER.
Phil. Dr.

Göttingen,
gedruckt in der Officin von E. A. Huth.
1 8 4 6.

Digitized by Google

Digitized by Google

Versuche über die Lösung der Frage, welche Verwandlungen organische Körper durch Chlor im Ausscheidungszustande erleiden, haben ursprünglich den Grund zu der vorliegenden Arbeit gelegt.

Diese Versuche, die ich im akademischen Laboratorium zu Göttingen anstellte, führten auf die Entdeckung einer bisher unbekannten Bildungsweise des Chlorals und gaben dadurch zu einem nähern Studium dieses merkwürdigen Körpers Veranlassung.

Ich werde diese Arbeit in vier Abschnitte theilen: der erste, eine Monographie des Chlorals, enthält die Beschreibung seiner Darstellung und Eigenschaften, so wie Betrachtungen über seine Zusammensetzung. Der zweite handelt von seiner Bildungsweise aus Stärke und Zucker; der dritte enthält die Beschreibung des Chloralids, eines neuen Zersetzungsproductes desselben, und im vierten werde ich einige Notizen über die Producte, welche neben dem Chloral aus Stärke und Zucker entstehen, mittheilen.

Digitized by Google

I. Darstellung und Eigenschaften des Chlorals.

Das Chloral, 1832 von Liebig*) entdeckt, ist das Product der vollendeten Einwirkung des Chlors auf Alkohol. Seine Darstellung geschieht auf folgende Weise: In einer tubulirten Retorte, mit in einem Winkel von ungefähr 45° stehendem Halse, so dass die sich verflüchtigende Flüssigkeit zurückfliessen kann, wird durch absolut wasserfreien Alkohol ein rascher Strom von vollkommen trocknem Chlorgas geleitet. Anfangs wird dasselbe mit Heftigkeit und unter starker Erhitzung absorbirt; in dem Maasse jedoch, wie sich hierbei Chlorwasserstoffsäure bildet und diese den Alkohol sättigt, vermindert sich die freiwillige Erhitzung und die Einsaugung des Chlorgases, welches zuletzt unabsorbirt hindurchzugehen anfängt.

Durch gelindes Erwärmen treibt man alsdann den Chlorwasserstoff fort und befördert so von Neuem die Absorption des Chlorgases. Nach und nach ist hierzu eine bedeutendere Temperaturerhöhung erforderlich, und entweicht endlich das Chlorgas, obgleich die Flüssigkeit ihrem Siedepunkte nahe ist, so ist die Einwirkung desselben beendet.

Die hierzu erforderliche Quantität von Chlor-

*) Annal. d. Pharm. Bd. I. S. 31 u. 32. S. 189—213.

Digitized by Google

gas ist sehr bedeutend, und es ist also zur Sättigung des Alkohols eine geraume Zeit nöthig.

Während der ganzen Operation entweicht Chlorwasserstoff in Menge und gleichzeitig, jedoch als secundäres Zersetzungsproduct, Aethylchlorür.

Der Alkohol ist endlich in ein etwas dickflüssiges Liquidum mit erhöhtem Siedepunkt verwandelt, und erstarrt meist schon nach kurzer Zeit zu einer weichen, weissen Krystallmasse von Chloralhydrat.

Wendet man statt des wasserfreien Alkohols einen wasserhaltigen von etwa 80—85 Proc. Alkoholgehalt an, so werden die Zersetzungsproducte verwickelter, es scheidet sich eine schwere, ölartige Flüssigkeit ab, welche unter dem Namen schwerer Salzäther bekannt ist, und aus einem Gemenge verschiedener Körper, unter denen sich ebenfalls Chloral befindet, besteht. Bei einer Verdünnung mit 10 - 12 Theilen Wasser findet die Bildung von Chloral gar nicht mehr Statt, die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit besteht aus Salzsäure und Aldehyd, und letzterer wird, durch noch weitere Einwirkung von Chlor theilweise in Essigsäure übergeführt.

Das so erhaltene Chloralhydrat ist nicht rein, sondern immer mehr oder weniger durch anhängenden, noch unzersetzten Alkohol, so wie durch Chlorwasserstoff verunreinigt. Man übergiesst es in einem verschliessbaren Gefässe mit etwa dem 2—3 fachen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure, wobei keine Erwärmung oder Färbung

Digitized by Google

Statt findet, schüttelt es damit innig zusammen, und erwärmt endlich gelinde, wobei sich das Chloral als farblose, oben schwimmende Schicht von der Schwefelsäure scheidet.

Hierauf bringt man es, mittelst einer Pipette, in ein passendes Gefäss, hält es so lange im Sieden, bis kein Chlorwasserstoff oder Alkohol mehr entweicht, und der Siedepunkt auf + 94° C gestiegen ist. Um die letzten Spuren von Wasser fortzunehmen, mischt man es noch einmal mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, welche kein überschüssiges Wasser enthalten darf, unterwirft es mit dieser der Destillation und rectificirt das Destillat zur Entfernung der noch anhängenden Salzsäure über feingepulverten, frisch geglühten Aetzkalk, wobei man jedoch die Destillation unterbricht, sobald letzterer nicht mehr vollkommen bedeckt erscheint, widrigenfalls eine Zersetzung unter Feuerscheinung eintritt, und dem bereits Ueberdestillirten ein fremdes flüchtiges Product beigemengt wird.

Man sieht auf den ersten Blick, mit welchem Verluste die Reindarstellung des Chlorals verbunden, und wie es fast unmöglich ist, in den Fällen, wo es nur in geringer Menge unter Zersetzungsproducten auftritt, es in der, zur Elementaranalyse erforderlichen Reinheit darzustellen.

Dieses ist vielleicht ein Grund, wesshalb sein Entstehen nicht schon häufiger beobachtet wurde; weiter unten werde ich ein Verfahren angeben, um

Digitized by Google

auch in diesen Fällen das Chloral mit Sicherheit nachzuweisen.

Auf die erwähnte Art gereinigt, bildet das Chloral ein leichtflüssiges, farbloses Liquidum von eigenthümlichem, durchdringendem Geruche, welcher die Augen zu Thränen reizt; der Geschmack ist anfangs schwach fettartig, später jedoch scharf und ätzend. Es ist fettig anzufühlen und erzeugt, auf Papier gebracht, Fettflecke, welche bald verschwinden. Sein spec. Gewicht ist bei + 18° C, 1,502, das spec. Gewicht seines Gases nach Dumas 4,988—5,13. Es siedet bei + 94° C und lässt sich unverändert destilliren. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und löst Schwefel, Phosphor und Iod, letzteres mit rubinrother Farbe, ohne dass durch diese Körper seine Zusammensetzung verändert zu werden scheint.

Wird Kalk oder Baryt in Chloraldampf erhitzt, so werden sie glühend, während sich Kohlenoxydgas unter Abscheidung von Kohle, nebst etwas Wasser bilden und die angewandten Oxyde in Chlormetalle verwandeln.

Mit Wasser bildet es eine chemische Verbindung, das Chloralhydrat, bestehend aus einem Aequiv. Chloral und zwei Aequivalenten Wasser. Es entsteht direct bei der Sättigung des Alkohols mit Chlorgas und ausserdem bei Destillation einer wässerigen Chlorallösung über Chlorcalcium, oder wenn wasserfreies Chloral mit wenig Wasser vermischt wird. In letzterem Falle tritt Erhitzung

Digitized by Google

ein, und nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse.

Schon die Feuchtigkeit der Luft ist hinreichend kleine Mengen von Chloral in diese Verbindung überzuführen; bringt man einige Tropfen in ein lufttrockenes Glas, so sind nach kurzer Zeit die Wände desselben mit einer sehr zarten sternförmigen Krystallisation bekleidet.

Von einer grösseren Menge Wasser werden diese Krystalle gelöst, schiessen jedoch, im luftleeren Raume über Schwefelsäure, in grossen rhomboidischen Krystallen wieder daraus an.

Die wässerige Lösung besitzt den Geruch und den Geschmack des Chlorals, sie röthet nicht das Lackmuspapier, und wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt. Quecksilberoxyd bringt, selbst wenn es damit gekocht wird, keine Veränderungen darin hervor, wohl aber kaustisches Kali, so wie kaustische alkalische Erden, obgleich letztere, bei Abwesenheit von Wasser, nicht zersetzend darauf einwirken.

Die durch Kali entstehenden Zersetzungsproducte sind Formylsuperchlorid und ameisensaures Kali, welchem etwas Chlorkalium, entstanden durch weitere Zersetzung des Formylsuperchlorids durch Kali, beigemischt ist.

Liebig hielt das Chloral anfangs für einen wasserstofffreien Körper, und stellte dafür die Formel $C^9 Cl^6 O^4$ auf; er selbst jedoch bemerkte dabei, dass die abweichenden Resultate seiner oft

Digitized by Google

wiederholten Analysen ihn über die wahre Zusammensetzung des Chlorals in Ungewissheit liessen, und dass er nur desshalb der angeführten Formel vor einigen anderen, welche sich ebenfalls mit den erhaltenen Resultaten in Einklang bringen liessen, den Vorzug gebe, weil das Verhalten dieses Körpers sich durch keine der anderen befriedigender erklären liesse. Diese Ungewissheit, sagt er weiter, ist eine Folge von der Unmöglichkeit, das wahre Atomgewicht dieser Art Körper aufzufinden; andere Wege der Analyse aber, welche die Zeit und das Fortschreiten der Wissenschaft von selbst hervorbringt, werden diese Ungewissheit verringeren.

Wirklich stellte Dumas *) einige Jahre später die Formel $C^4 H Cl^3 O^2$ für das Chloral auf; er hatte die Analysen desselben wiederholt, und das erhaltene Resultat durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Chlorals in Gasform, nach der von ihm erfundenen Methode, controlirt.

Im Uebrigen weicht die procentische Zusammensetzung, welche unmittelbar aus dem Ergebniss der Analyse berechnet ist, von einigen Analysen Liebig's nur unbedeutend und hauptsächlich darin ab, dass letzterer die geringe Menge Wasser, welche er erhielt, von hygroskopischem Wasser herrührend betrachtete, und diese deshalb bei Berechnung der Formel nicht weiter berücksichtigte,

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LVI. p. 125 – 143.

Digitized by Google

wie es die folgende vergleichende Zusammenstellung *) zeigt:

		Dumas	Liebig.
C.	—	16,32	16,37
H.	—	0,79	—
Cl.	—	71,70	71,60
O.	—	11,19	12,03
		100,00	100,00

Die von Dumas aufgestellte empirische Formel erklärt das ganze Verhalten des Chlorals so vollkommen, dass wir nicht weiter ihre Richtigkeit bezweifeln können. Es ist demnach zusammengesetzt wie Acetyloxydhydrat (Aldehyd), in welchem die Wasserstoff-Aequivalente des Acetyloxyds durch Aequivalente von Chlor ersetzt sind:

Acetyloxydhydrat $= C^4 H^3 O + HO$

Chloral $= C^4 Cl^3 O + HO = C^4 HCl^3 O^2$

Berzelius betrachtet es als eine Verbindung von Formylchlorid mit Kohlen-Aci-Chlorid und stellt die rationelle Formel $C^2 HCl + (C Cl^2 + \dot{C})$ auf; ebensowohl aber kann man es betrachten als eine Verbindung von Formylsuperchlorid mit einem Atom $\dot{C}$, d. h. mit demselben Oxyd, welches in dem Oxamid als mit Amid verbunden angesehen wird $= C^2 HCl^3 + \dot{C}$, und nach beiden Betrachtungs-

*) Annal. d. Pharm. Bd. XVI. S. 165. Diese, so wie die S. 14 und 15 angeführten Analysen sind zur besseren Vergleichung mit den folgenden auf die neueren Atomgewichte, wie sie Berzelius in der 5. Aufl. seines Lehrbuches anführt, berechnet.

Digitized by Google

weisen erhält man dasselbe specifische Gewicht des Chlorals in Gasform, wenn man annimmt, dass nach der Formel $C^2 H\ddot{C}l + (C\ddot{C}l^2 + \ddot{C})$ ein Volumen Formylchlorid mit zwei Volumen Kohlen-Aci-Chlorid, condensirt von 3 zu 2 Volumen, bei der Formel $C^2 H\ddot{C}l^3 + \ddot{C}$, dass ein Volumen Formylsuperchlorid mit einem Volumen Kohlenoxydgas, condensirt von 2 zu einem Volumen, in dem Chloral enthalten sind. Das danach berechnete specifische Gewicht des Gases 5,0778 stimmt vollkommen mit den Resultaten Dumas's, welcher es durch directe Versuche zwischen 4,988 und 5,13 fand.

Welche von diesen rationellen Formeln die richtige ist, lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden, doch giebt Berzelius der Formel $C^2 H\ddot{C}l + (C\ddot{C}l^2 + \ddot{C})$ den Vorzug, weil er sie mit den gewöhnlichen Verbindungsweisen übereinstimmender hält, als die letztere.

Betrachten wir, bei Anwendung der Dumas'schen empirischen Formel, die Bildung des Chlorals, so muss die erste Einwirkung des Chlors auf Alkohol darin bestehen, dass ihm durch 2 Aequivalente Chlor 2 Aeq. Wasserstoff entzogen werden, wodurch Chlorwasserstoff und Acetyloxydhydrat entstehen ($C^4 H^6 O^2 + \ddot{C}l^2 = 2H\ddot{C}l + C^4 H^3 O, \dot{H}$); letzteres erfordert zur ferneren Zersetzung wiederum 6 Aeq. Chlor, von denen die Hälfte mit dem Wasserstoff, welcher im Acetyloxyd enthalten ist, zu Chlorwasserstoff zusammentritt und gleichzeitig substituirt die andere Hälfte die fortgenommenen

Digitized by Google

3 Aeq. Wasserstoff ($C^4 H^5 O, \dot{H} + Cl^6 = 3 H Cl + C^4 Cl^5 O, \dot{H}$ oder $Cl^4 H Cl^5 O^2$); es entstehen mithin aus einem Atom Alkohol und 8 Aeq. Chlor, ein Atom Chloral und 5 Aeq. Chlorwasserstoff.

Indem ferner ein Theil des gebildeten Chlorwasserstoffs auf Alkohol zersetzend einwirkt, entsteht Aethylchlorür und Wasser ($C^4 H^6 O^2 + H Cl = C^4 H^5 Cl = 2\dot{H}$); letzteres tritt mit dem Chloral zusammen, und bildet die Verbindung, in welcher wir dasselbe bei der schon oben beschriebenen Darstellung erhalten, während der übrige Chlorwasserstoff nebst dem Aethylchlorür entweichen.

Dieser Erklärung zufolge müsste der Bildung des Chlorals stets die von Aldehyd vorangehen, und dieses glaubt auch Malaguti *) bei der Behandlung des Aethers mit Chlor, wobei ebenfalls Chloral in geringer Menge entsteht, gefunden zu haben; Versuche jedoch, bei welchen man den Aldehyd direct durch Chlorgas in Chloral überzuführen suchte, gaben keine befriedigende Resultate und ebenfalls wird, wie schon erwähnt, Alkohol, welcher mit 10 — 12 Theilen Wasser verdünnt ist, durch Einwirkung von Chlor nicht in Chloral, wohl aber in Aldehyd verwandelt, welcher durch noch weitere Einwirkung von Chlor in Essigsäure übergeht. Es sind also zur Bildung des Chlorals gewisse begünstigende Umstände erforderlich, vor allem muss eine hinreichende Menge von Chlor vor-

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXXII. S. 21.

Digitized by Google

handen sein, um den Aldehyd im Momente seiner Bildung sogleich weiter zu zersetzen.

Wie schon bemerkt, verwandeln kaustische Alkalien und kaustische alkalische Erden das Chloral, bei Gegenwart von Wasser, in Ameisensäure und Formylsuperchlorid, und diese Zersetzung lässt sich ebenfalls aus der angeführten Formel auf die Weise erklären, dass ein Atom Chloral unter der Einwirkung dieser stark basischen Oxyde die Elemente von einem At. Wasser in sich aufnimmt, wodurch Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff in dem Verhältniss zugegen sind, in welchem man sie als Formylsuperchlorid und Ameisensäure betrachten kann, und die Trennung in diese Körper geht vor sich, indem die Oxyde sich mit der Ameisensäure zu ameisensauren Salzen verbinden, wodurch das Formylsuperchlorid in Freiheit gesetzt wird ($C^4 H Cl^3 O^2 + \dot{H}, \dot{R} = C^4 H O^3, \dot{R} + C^2 H Cl^3$).

Eine sehr merkwürdige Veränderung erleidet das Chloral, wenn es längere Zeit aufbewahrt wird, es erstarrt dann zu einer weissen, anfangs etwas durchscheinenden, amorphen Masse, dem so genannten unlöslichen Chloral, und diese Veränderung geht sowohl in gut verschlossenen Gefässen, als auch in Berührung mit Luft vor sich, ohne dass eine Gewichtszunahme oder Gasentwicklung dabei Statt findet.

Sehr schnell erhält man diesen Körper, wenn zur Trennung des Chlorals vom Wasser eine Schwefelsäure, in welcher mehr als ein Atom Wasser

Digitized by Google

enthalten ist, angewandt wird; alles abgeschiedene Chloral findet sich dann nach kurzer Zeit in diesen festen Körper umgewandelt.

Vermischt man Chloral mit weniger als 2 Atomen Wasser, also mit weniger als zur Ueberführung in Hydrat erforderlich, so ist ebenfalls nach einigen Tagen der grösste Theil desselben in unlösliches Chloral verwandelt, und setzt man jetzt mehr Wasser hinzu, so wird es nicht in Hydrat übergeführt. Es ist fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; mit einer wässerigen Kalilösung behandelt, zerfällt es, wie das Chloral, in Ameisensäure und Formylsuperchlorid, und mit Schwefelsäure oder für sich der Destillation unterworfen, geht ein dem Chloral vollkommen ähnliches Liquidum über, welches jedoch bald wieder zu diesem Körper erstarrt.

Liebig und Dumas fanden es auf folgende Weise zusammengesezt:

		Liebig	Dumas
C.	—	17,30	17,43
H.	—	1,17	1,10
Cl.	—	67,25	67,84
O.	—	14,28	13,63
		100,00	100,00

Diese nahe übereinstimmenden Analysen entsprechen der Formel $C^{12} H^{4} Cl^{8} O^{7}$ und Dumas suchte die Bildung dieses Körpers zu erklären, indem er annahm, dass er aus 3 At. Chloral entstanden sei, welche 1 At. Wasser aufgenommen und

Digitized by Google

1 Aeq. Chlor vorloren hätten. Es wurde jedoch nie eine Chlorabscheidung bei der Bildung des unlöslichen Chlorals beobachtet, und es kann also diese Formel auch nicht die richtige sein.

Da nun wasserfreies Chloral in einem hermetisch verschlossenen Gefässe ohne Gewichtsveränderung und ohne Gasentwicklung in unlösliches Chloral übergeht, und dieses durch einfache Destillation in das gewöhnliche zurückgeführt werden kann, so geht daraus hervor, dass beide isomerische Modificationen ein und desselben Körpers sein müssen, und dieses suchte auch Regnault *) durch die folgenden Analysen zu beweisen. Er fand:

C. —	15,68	16,10	16,20	16,08
H. —	0,98	—	0,98	0,97
Cl. —	—	—	—	71,06
O. —	—	—	—	11,89
				100,00

Diese Zusammensetzung stimmt in der That mit der des Chlorals; doch ist es auffallend, Liebig's und Dumas's Analysen unter sich so wohl stimmend und doch von denen Regnault's durchaus abweichend zu finden. Ich suchte mir deshalb durch einige Versuche Gewissheit über die Zusammensetzung dieses Körpers zu verschaffen und gelangte zu den folgenden Resultaten:

I. 0,2965 mit Kupferoxyd **) verbrannt gaben

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXI. p. 409—411.

**) Bei diesen so wie bei allen folgenden Analysen wurde die Substanz ohne mit dem Kupferoxyd vermischt

Digitized by Google

0,1773 Kohlensäure und 0,024 Wasser = 16,33 Proc. Kohlenstoff und 0,89 Wasserstoff.

II. 0,242 gaben 0,1467 Kohlensäure und 0,0215 Wasser = 16,55 Proc. Kohlenstoff und 0,98 Wasserstoff.

0,244 mit Aetzkalk verbrannt gaben 0,706 Chlorsilber = 71,54 Proc. Chlor.

	I.	II.	Chloral $C^4HCl^3O^2$
C. —	16,33	16,55	16,31
H. —	0,89	0,98	0,68
Cl. —	71,54	71,54	72,16
O. —	11,24	10,93	10,85
	100,00	100,00	100,00

Das zu diesen Analysen verwendete unlösliche Chloral war durch Vermischen von Chloral mit wenig Wasser entstanden, zu I. war es zur Entfernung von anhängendem Chloralhydrat längere Zeit einer Temperatur von 100—120° C. ausgesetzt

---

zu werden, mittelst eines Schiffchens oder in gläserne Kölbchen eingeschlossen, in das Verbrennungsrohr gebracht. Die Verbrennung geschah anfangs auf Kosten des Kupferoxyds und zuletzt durch Sauerstoffgas. Von der Gewichtszunahme des Kaliapparates wurde kein Abzug für absorbirten Sauerstoff gemacht, indem wiederholte Versuche mich überzeugt hatten, dass bei Anwendung von vollkommen trocknem und von Kohlensäure freiem Sauerstoff und einer Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht durchaus keine Sauerstoffabsorption Statt findet, selbst dann nicht, wenn die Grenzen des Durchleitens unnöthiger Weise erweitert werden.

Digitized by Google

gewesen, zu II. wurde dieser Körper Tage lang mit Wasser in Berührung gelassen, darauf bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Es bleibt demnach kein Zweifel, dass das unlösliche Chloral nur eine isomere Modification des Chlorals ist, und was die abweichenden Resultate Liebig's und Dumas's betrifft, so glaube ich in dem Folgenden eine einfache Erklärung dafür zu finden.

Das zu Regnault's Analysen verwendete unlösliche Chloral hatte sich freiwillig aus vollkommen reinem Chloral gebildet, das meinige war, wie schon erwähnt, durch Beimischung von wenig Wasser entstanden und Liebig und Dumas hatten es mit Schwefelsäure dargestellt.

Im dritten Abschnitte dieser Arbeit nun werde ich zeigen, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloralhydrat ein neuer Körper entsteht, in welchem ausser Wasserstoff und Sauerstoff 18,61 Proc. Kohlenstoff und 65,90 Proc. Chlor enthalten sind. Es lässt sich erwarten, dass dieser Körper dem von Liebig und Dumas analysirten unlöslichen Chloral beigemischt war und diese Vermuthung scheint durch die Analysen selbst zur Gewissheit erhoben zu werden; denn da dieser Körper, welchen ich Chloralid genannt habe, mehr Kohlenstoff und weniger Chlor wie das Chloral enthält, so muss in einem Gemische beider der Kohlenstoff- und Chlor-Gehalt zwischen dem des Chlorals und Chlo-

Digitized by Google

ralids liegen und dieses ist ja bei den erwähnten Analysen der Fall.

Ich habe mich bemüht, diesen Gehalt an Chloralid direct in dem über Schwefelsäure entstandenen unlöslichen Chloral nachzuweisen, doch haben meine Versuche, diese Körper zu trennen, bis jetzt keinen günstigen Erfolg gehabt.

II. Bildung des Chlorals aus Stärke und Zucker.

Schon im Sommer des vergangenen Jahres stellte ich Versuche über die Wirkung des Chlors im Ausscheidungszustande auf Stärke an, und aufs Freundlichste durch den Rath des Herrn Hofrath Wöhler unterstützt, gelangte ich bald zu dem Resultate, dass neben einigen anderen Körpern auch Chloral unter den Zersetzungsproducten sich befinde, in Folge dessen bereits eine vorläufige Notiz in den Annal. der Chem. und Pharm. *) mitgetheilt wurde.

Obgleich ich seit jener Zeit diese Arbeit verfolgte, so wurde sie doch durch verschiedene Umstände oft unterbrochen, und so kommt es, dass ich erst jetzt eine Detaillirung meiner Versuche vorlegen kann.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LV. S. 369.

Digitized by Google

Ich unterwarf verschiedene Gemische von Stärke, Braunstein und Chlorwasserstoffsäure der Destillation und erhielt als constante Zersetzungsproducte Ameisensäure, Kohlensäure, Chloral und einen schweren ölartigen Körper, jedoch in sehr verschiedenen Verhältnissen, und unter gewissen Umständen wurde noch ein harziger und zwei andere ölartige Körper gebildet.

Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher, so wie bei einer Temperatur, welche unter dem Siedepunkte des Gemisches liegt, fast gar nicht auf Stärke, und beim gelinden Erwärmen entweicht fortwährend Chlor, ohne dass man die Bildung eines anderen Körpers wahrnehmen könnte. Ist jedoch der Siedepunkt erreicht, so entsteht eine heftige Kohlensäure-Entwicklung und das Entweichen von Chlor ist von da ab gänzlich beendet. Das Destillat ist reich an Ameisensäure, besitzt einen scharfen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch und wird durch Kalilösung getrübt, indem man zugleich den Geruch von Formylsuperchlorid wahrnimmt.

Traubenzucker und Rohrzucker geben unter ähnlichen Erscheinungen dieselben Producte wie Stärke, doch ist das anfängliche Entweichen von Chlor nicht so hervortretend, und zugleich nimmt man die Bildung huminartiger Körper in nicht unbedeutender Menge wahr, während der vorhandene Braunstein schneller wie in einem Gemische mit Stärke aufgezehrt wird.

Die huminartigen Körper können nur als se-

Digitized by Google

cundäre Producte, entstanden durch den Einfluss der Salzsäure auf Zucker, betrachtet werden, wie dieses durch Versuche Malaguti's hinlänglich bewiesen ist; doch blieb es wegen der leichten Umwandlung der Stärke und des Rohrzuckers in Traubenzucker zweifelhaft, ob die übrigen Zersetzungsproducte diesen drei Körpern gemeinschaftlich angehörten, oder ob der Einwirkug des Chlors stets die Bildung von Traubenzucker vorangehe.

Nach einer Angabe in Berzelius' Lehrbuch der Chemie wirkt Chlor auf nassem Wege gar nicht oder nur wenig auf Stärke, die Zersetzbarkeit des Zuckers dagegen ist bereits von Simon nachgewiesen worden. Dieses nun scheint für die vorherige Umwandlung der Stärke in Traubenzucker zu sprechen; doch stellte ich, ehe ich hieraus einen Schluss zu ziehen mir erlaubte, einige Versuche über die Wirkung des bereits freien Chlors auf Stärkekleister an, und gelangte zu dem Resultate, dass die frühere Annahme nur für eine Temperatur richtig ist, welche unter dem Siedepunkte liegt; ist dieser jedoch erreicht, so wird das Chlor aufgenommen, während Chlorwasserstoff und Kohlensäure entweichen. Das hierbei aufgefangene Destillat löste Quecksilberoxyd und beim Kochen dieser Lösung wurde Quecksilberchlorür abgeschieden, welche Reaction Ameisensäure vermuthen lässt.

Der Stärkekleister hatte selbst bei einem nur halbstündigen Durchleiten von Chlor seine frühere

Digitized by Google

Consistenz verloren, und trennte sich nach dem Erkalten in eine wässerige Schicht und ein niedersinkendes Coagulum.

Ich verfolgte nicht weiter diese Zersetzungsproducte, da das erhaltene Resultat zu genügen schien, meine Zweifel zu heben; denn da durch diese Versuche bewiesen ist, dass Stärke durch Chlor zersetzt wird, selbst dann, wenn letzteres nicht im Entstehungsmomente mit ihr zusammentritt, und da ferner hier die Bedingungen zur Aufnahme ganz ähnlich denen sind, unter welchen es im Entstehungsmomente aufgenommen wird, so glaube ich mich zu der Annahme berechtigt, dass die Zersetzungsproducte sowohl der Stärke, wie auch dem Rohr- und Traubenzucker gemeinschaftlich angehören.

Die Bildung von Chloral auf diesem Wege war von besonderem Interesse, und da die Ausbeute durchaus von dem Verhältniss abhängt, in welchem man die zur Bildung nöthigen Substanzen zusammenbringt, so prüfte ich die verschiedensten Gemische und wählte endlich das folgende als das geeigneteste zur Darstellung des Chlorals:

1 Theil Stärke wird mit 7 Theilen roher Salzsäure, welche möglichst frei von schwefliger Säure und mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, gelinde erwärmt, bis die anfangs kleisterartige Masse flüssig geworden; nach dem Erkalten werden 3 Th. Braunstein und etwas Kochsalz hinzugefügt, letzteres um die, in der Salzsäure enthal-

Digitized by Google

tene Schwefelsäure zu binden. Die Destillation wird darauf aus einem geräumigen Kolben unternommen und zwar in der Weise, dass man den Siedepunkt möglichst schnell zu erreichen sucht; ist dieser jedoch erreicht, so entfernt man augenblicklich alles Feuer, das Gemisch bläht sich, ähnlich wie bei der Bereitung der Ameisensäure aus Stärke, Braunstein und Schwefelsäure unter heftiger Kohlensäure-Entwicklung stark auf und siedet auch ohne Zuführung von Wärme noch eine Zeit lang fort. Nachdem diese erste heftige Reaction beendet ist, erhält man das Gemisch in fortwährendem Sieden, fängt das Destillat auf, so lange noch durch eine ziemlich concentrirte Kalilösung eine Trübung entsteht, setzt dann von Zeit zu Zeit Salzsäure in kleinen Portionen hinzu und beendigt die Destillation, wenn sich weder durch den Geruch noch durch Kali in dem Destillate die Gegenwart von Chloral nachweisen lässt.

Anfangs führt dieses ölartige, fast farblose Tropfen mit über, sie sind schwerer wie Wasser und besitzen einen, dem Formylsuperchlorid ähnlichen Geruch. Man trennt sie von der übrigen Flüssigkeit und sättigt diese, theils zur Erhöhung des Siedepunktes, theils um das Wasser möglichst zurückzuhalten, zur Hälfte mit Kochsalz. Es wird von Neuem eine Destillation vorgenommen, das im Anfange sich ausscheidende schwefelgelbe, äusserst scharf riechende Oel von dem Destillate getrennt und mit letzterem noch einige Mal auf gleiche Weise

Digitized by Google

verfahren, um die Chlorallösung zu einer hinreichenden Concentration zu bringen.

Grosse Sorgfalt ist auf die Entfernung dieses ölartigen Körpers zu verwenden, indem durch seine Gegenwart die weitere Reinigung des Chlorals erschwert und die Ausbeute verringert wird. Schneller als durch blosse fractionirte Destillation gelangt man zum Ziele, wenn die Destillate vor jeder Rectification mit Kreide übersättigt werden, indem diese, während des Siedens, auf den ölartigen Körper zersetzend einwirkt, das Chloral dagegen unverändert lässt.

Die concentrirte Lösung ist immer noch durch beigemischtes Oel gelblich gefärbt und besitzt die Eigenschaft, durch Zusatz einiger Tropfen Wasser getrübt zu werden, diese Trübung verschwindet jedoch durch mehr Wasser und ebenfalls beim Erwärmen.

Man übersättigt sie mit geschmolzenem Chlorcalcium und destillirt endlich aus einem Oelbade bei 120° C. Hierbei geht Chloralhydrat über, es ist farblos und erstarrt bald zu einer weissen durchscheinenden Krystallmasse. Auch das Leitungsrohr wird mit diesen Krystallen angefüllt, und es muss deshalb fortwährend durch vorsichtiges Erwärmen der Abfluss befördert werden. Verlangsamt sich die Destillation, so steigert man allmählig die Temperatur; das jetzt übergehende Chloralhydrat wird durch einen fremden Körper gelblich oder bräunlich gefärbt, welcher bei etwa 150—160°

Digitized by Google

gleichzeitig mit Wasser in ölartigen Tropfen übergeht.

Dieses Oel hat im Geruche Aehnlichkeit mit dem schon erwähnten schwefelgelben, welches bei den wiederholten Rectificationen der Destillate erhalten wurde, es ist von diesem jedoch in seinem übrigen Verhalten verschieden und darf also nicht damit vermischt werden.

Das auf diese Weise erhaltene unreine Chloralhydrat wird mit dem 3—4fachen Volumen Schwefelsäure vermischt und gelinde erwärmt, wodurch das Chloral in einer wasserklaren Schicht über der Schwefelsäure sich abscheidet, während letztere sich schwärzt, indem der ölige Körper unter Salzsäure-Entwicklung zerstört wird.

War viel von diesem Körper zugegen, so tritt gleichzeitig Erhitzung ein, während bei geringerer Menge die Temperatur der Mischung nur wenig verändert wird.

Das abgeschiedene Chloral enthält ausser Chlorwasserstoff keine wesentliche Beimengung. Zur Entfernung desselben wurde es von der Schwefelsäure abgehoben, einige Zeit für sich bis zum Kochen erhitzt und, nachdem es noch einmal über eine geringe Quantität Schwefelsäure destillirt war, einer Rectification über fein zertheilten, vollkommen wasserfreien Aetzkalk unterworfen.

Dieses gereinigte Chloral besass alle Eigenschaften, welche man von ihm fordert, und die folgenden Resultate der Elementaranalyse stimmen so

Digitized by Google

gut mit der berechneten Zusammensetzung dieses Körpers, dass damit die Bildung desselben auf dem so eben beschriebenen Wege ausser Zweifel gesetzt ist.

I. 0,342 mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2025 Kohlensäure und 0,025 Wasser = 16,17 Proc. Kohlenstoff und 0,81 Wasserstoff.

II. 0,3644 gaben 0,219 Kohlensäure und 0,0234 Wasser = 16,41 Proc. Kohlenstoff u. 0,71 Wasserstoff.

0,4251 gaben mit Aetzkalk verbrannt, bei nachherigem Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit salpeters. Silberoxyd 1,238 Chlorsilber = 72,0 Proc. Chlor.

			Berechnet nach
	I.	II.	$C^4 H Cl^3 O^2$
C. —	16,17	16,41	16,31
H. —	0,81	0,71	0,68
Cl. —	72,00	72,00	72,16
O. —	11,02	10,88	10,85
	100,00	100,00	100,00

Die Bildung des Chlorals aus Stärke und Zucker lässt sich auf ganz ähnliche Weise wie die Bildung des Chlorals aus Alkohol erklären, wenn man bedenkt, dass Stärke und Rohrzucker die Elementarbestandtheile von 1 Atom Formylsäure und 1 At. Aldehyd, der Traubenzucker ebenfalls die Elemente dieser Körper + 1 Atom Wasser in sich schliesst, und die anfängliche Kohlensäure-Entwicklung könnte von einer Oxydation der Ameisensäure hergeleitet werden, doch wird das Chloral nicht

Digitized by Google

in solcher Menge gebildet, wie eine derartige Rechnung ergeben müsste und ausserdem sind die auftretenden ölartigen Producte bis jetzt zu unvollkommen untersucht, als dass man schon jetzt einen sicheren Blick auf den ganzen hier Statt habenden Vorgang werfen könnte.

Directe Versuche, um die Ausbeute an Chloral zu bestimmen, habe ich nicht angestellt, nur das kann ich erwähnen, dass das Destillat von Stärke, Braunstein und Salzsäure bei richtig geleiteter Destillation, schon nach der ersten Rectification auf Zusatz von Kali Formylsuperchlorid in Tropfen aussondert, welches allein aus Chloral und nicht aus einem der ölartigen Körper gebildet wird.

III. Chloralid.

Vermischt man Chloralhydrat mit Schwefelsäure, so wird es in einer nicht ganz unbedeutenden Quantität gelöst, und stellt man diese Lösung an einen erwärmten Ort, so bemerkt man bald die Entwicklung von Chlorwasserstoff, und nach einiger Zeit bedeckt sich die Schwefelsäure mit einem weissen Körper von krystallinischem Ansehen.

Lässt man das Gemisch noch länger stehen, so schreitet die Salzsäure-Entwicklung immer mehr fort, und lässt diese zuletzt nach, so zeigen sich in der Schwefelsäure eine Menge sehr zarter, glänzender, nadelförmiger Krystalle ausgesondert.

Digitized by Google

Je weiter man erwärmt, desto schneller geht diese Krystallbildung vor sich und der geeigneteste Weg zur Bereitung dieses Körpers ist folgender:

Man vermischt Chloralhydrat in einer Retorte mit dem 4—6 fachen Volumen reiner Schwefelsäure und schüttelt beides bei gelinder Erwärmung einige Mal recht innig zusammen, bringt die Retorte dann in ein Oelbad und destillirt bei einer Temperatur von 120—130° C. so lange als noch Chloral übertropft. Dieses verwandelt man durch Zusatz von wenig Wasser wiederum in Hydrat, bringt es, nachdem der Inhalt der Retorte erkaltet ist, zur Schwefelsäure zurück, schüttelt es innig mit ihr zusammen, destillirt bei der angegebenen Temperatur von Neuem das Chloral ab und verfährt so oft auf gleiche Weise, bis endlich alles in den krystallinischen Körper verwandelt ist.

Bei dieser Operation bleibt die Schwefelsäure ungefärbt, es findet eine fortwährende Gasentwicklung Statt und leitet man diese Gase durch Barytwasser, so entsteht neben Chlorbarium ein weisser Niederschlag, bestehend aus schwefligsaurem Baryt, welchem nur wenig kohlensaurer beigemengt ist.

Destillirt bei einer Temperatur von 120—130° nichts mehr über und ist die Gasentwicklung fast beendigt, so zeigt sich über der Schwefelsäure eine wasserklare Schicht, ähnlich dem Chloral, welches man aus dem Hydrat abgeschieden hat;

Digitized by Google

diese Schicht jedoch geht, wenn der Inhalt der Retorte auf einige Grade über + 100 C. erkaltet ist, in eine schneeweisse krystallinische Kruste über, und meist auch zeigen sich die Wandungen der Retorte, in dem Raume zunächst über der Schwefelsäure, mit schönen Krystallisationen bekleidet.

Man stellt den Destillations-Apparat einige Zeit an einen kühlen Ort, schüttet dann den Inhalt auf einen mit Asbest verstopften Trichter und lässt auf diesem, nachdem die Schwefelsäure abgeflossen ist, die erhaltenen Krusten einige Zeit mit der Luft in Berührung, wobei die noch anhängende Schwefelsäure bald so viel Feuchtigkeit aufnimmt, dass man, ohne Erhitzung befürchten zu müssen, sie mit Wasser auswaschen kann.

Zeigt das ablaufende Wasser keine Reaction auf Lackmus mehr, so presst man die Krystalle zwischen Fliesspapier, legt sie auf ein Filter und überschüttet sie mit Aether, von welchem sie leicht aufgenommen werden. Der ätherischen Lösung fügt man ⅓ ihres Volumens von starkem Alkohol bei und lässt freiwillig verdunsten, wobei bald eine krystallinische Ausscheidung Statt findet.

Dieser Körper jedoch ist neben den schon erwähnten Gasen nicht das einzige Zersetzungsproduct des Chlorals durch Schwefelsäure, gleichzeitig wird ein anderer flüssiger Körper gebildet, welcher den Krystallen hartnäckig anhängt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann dieser davon getrennt

Digitized by Google

werden, und man befreit deshalb die aus dem Gemisch von Aether und Alkohol angeschossenen Krystalle von der Mutterlauge, sobald diese den ätherischen Geruch verloren hat, löst sie wiederum in Aether bei Zusatz von etwas Alkohol und behandelt sie noch einige Mal auf gleiche Weise, bis sie endlich vollkommen hart und regelmässig gebildet erscheinen und ihr Schmelzpunkt zwischen 112—114° C. fällt.

Durch weiteres Verdunsten der gesammelten Mutterlaugen erhält man noch mehr von diesem Körper; er lässt sich ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigen, doch ist dazu ein öfteres Auflösen erforderlich.

Ich habe diesen krystallinischen Körper Chloralid genannt, nicht um mit diesem Namen characteristische Eigenschaften desselben zu bezeichnen, sondern vielmehr um ihm einen, dem Chloral ähnlichen Namen zu geben, mit welchem er so nahe Verwandtschaft zeigt.

Zur Bildung des Chloralids scheint ein nicht wasserfreies Chloral erforderlich zu sein, bei der Rectification des, von Schwefelsäure abgehobenen Chlorals über wenig Schwefelsäure bemerkte ich wenigstens die Bildung desselben nicht, und schüttete ich das abdestillirte Chloral, ohne es in Hydrat zu verwandeln, zur Schwefelsäure zurück, in welcher bereits die Bildung dieses Körpers begonnen hatte, so konnte es durch Destillation in fast gleicher Menge wiedererhalten werden. Directe

Digitized by Google

Versuche jedoch habe ich hierüber nicht angestellt und die Beantwortung dieser Frage muss also einem ferneren Versuche vorbehalten bleiben.

Das Chloralid ist unlöslich in Wasser so wie in Schwefelsäure und wird von letzterer nicht weiter verändert. Es löst sich nur wenig in kaltem Alkohol, leicht jedoch in siedendem, so wie in Aether. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung wird es beim Erkalten in sehr zarten, blendendweissen, mikroskopischen Krystallen abgesetzt, aus dem Gemisch von Aether und Alkohol schiesst es in sternförmig gruppirten, etwa 3 Linien langen und bis 1 Linie im Durchmesser haltenden, rechtwinklichen Prismen mit einfach schiefer Endfläche und meist mit Abstumpfung der schiefen Endkanten an. Sie gehören zum klinorhombischen Systeme, sind wasserhell, glasglänzend und zeigen einen ausgezeichneten Blätterdurchgang parallel den prismatischen Flächen.

Das Chloralid schmilzt (mittelst eines Glasfadens in ein Schwefelsäure-Bad gebracht) bei + 112—114° C. und erstarrt erst wieder, nachdem es zu 105—106° abgekühlt worden. Der Siedepunkt liegt bei 200°.

Geschmolzen bildet es eine ölige Flüssigkeit, welche sich an den Wänden des Kölbchens in die Höhe zieht und dort zu sehr zarten blumenartigen Verzweigungen erstarrt.

Es hat einen nur schwachen Geruch, erhitzt man es aber, so wird er durchdringend, reizend,

Digitized by Google

dem Chloral nicht unähnlich. Wegen der Unlöslichkeit in Wasser ist es fast geschmacklos, die alkoholische oder ätherische Lösung jedoch schmeckt scharf und ätzend.

Es brennt mit stark leuchtender Flamme, deren unterer Saum grün gefärbt erscheint.

In der kalten alkoholischen Lösung ist durch salpetersaures Silberoxyd kein Chlor nachzuweisen, aber beim Erhitzen entsteht eine geringe weisse Trübung. Bringt man zu der kalten Lösung, nachdem sie mit wenig salpertersaurem Silberoxyd versetzt ist, einen Tropfen Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag von Chlorsilber, der sich leicht in überschüssigem Ammoniak löst.

Mit einer wässerigen Lösung von Kali übergossen und erwärmt, zerfällt das Chloralid, gleich dem Chloral, in Formylsuperchlorid und ameisensaures Kali; behandelt man die alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Kalilösung, so wird einzig ameisensaures Kali und Chlorkalium gebildet.

Die Elementar-Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,5396 mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,3704 Kohlensäure und 0,0385 Wasser = 18,74 Proc. Kohlenstoff und 0,79 Wasserstoff.

II. 0,4457 gaben 0,3028 Kohlensäure und 0,030 Wasser = 18,55 Pr. Kohlenstoff und 0,75 Wasserstoff.

III. 0,3035 gaben 0,2143 Kohlensäure und 0,0241 Wasser = 19,28 Proc. Kohlenstoff und 0,88 Wasserstoff.

Digitized by Google

I. 0,218 gaben mit Aetzkalk verbrannt, bei nachherigem Auflösen in Salpetersäure und Fällen durch salpetersaures Silberoxyd 0,586 Chlorsilber = 66,46 Proc. Chlor.

II. 0,2953 auf gleiche Weise behandelt gaben 0,7875 Chlorsilber = 65,93 Proc. Chlor.

Hieraus berechnet sich die Formel $C^5 H Cl^3 O^3$, wie die folgende Vergleichung zeigt.

					Berechnet nach $C^5 H Cl^3 O^3$
		I.	II.	III.	
C.	—	18,74	18,55	19,28	18,61
H.	—	0,79	0,75	0,88	0,62
Cl.	—	66,46	65,93	—	65,90
O.	—	14,01	14,77	—	14,87
		100,00	100,00		100,00

Bei I. und II. war zur Darstellung von Chloralid das Chloral aus Alkohol, bei III. aus Stärke bereitet. Die Differenz, welche die letzte Analyse zeigt, ist von einer Verunreinigung herzuleiten, indem das dazu verwendete Chloralid nur einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt war.

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung vom Chloral + 1 At. Kohlenoxyd. Nimmt man die Elemente im Chloral nach der Formel $C^2 H Cl + (C Cl^2 + \dot{C})$ zusammengepaart an, so würde die Zusammensetzung des Chloralids durch die Formel $C^2 H Cl + (C Cl^2 + \ddot{C})$ ausgedrückt werden können; es wäre demnach ein Chloral, in welchem die, an das Kohlensuperchlorid gebundene Kohlensäure

Digitized by Google

durch Oxalsäure vertreten ist. Da aber derartige Verbindungen bis jetzt nicht angetroffen wurden, sondern nur proportional zusammengesetzte Sauerstoff- und Chlorverbindungen mit einander Verbindungen einzugehen scheinen, so möchte diese Betrachtungsweise nicht zulässig sein und die rationelle Formel $2\,C^2\,H\,\dot{C}l^3 + 3\,\ddot{C}$ den Vorzug verdienen. Es wäre demnach eine Verbindung von 2 At. Formylsuperchlorid mit 3 At. Oxaloxyd, dem hypothetischen Oxyd, welches man im Oxamid als mit Amid verbunden annehmen kann. Das Chloral dagegen $C^4\,H\,\dot{C}l^3\,O^2$ kann als eine Verbindung von 1 Aeq. Oxaloxyd mit 1 Aeq. Formylsuperchlorid betrachtet werden $= C^2\,H\,\dot{C}l^3 + \ddot{C}$, wodurch sich also in der Zusammensetzung beider Körper ungezwungen eine einfache Relation herausstellt. Die rationelle Benennung für das Chloral würde demnach Oxaloxyd-Formylsuperchlorid, die für das Chloralid Sesquioxaloxyd-Formylsuperchlorid sein.

Das Atomgewicht des Chloralids wäre also doppelt so gross, wie es die empirische Formel $C^5\,H\,\dot{C}l^3\,O^3$ giebt; auch ist diese Verdoppelung erforderlich, um die Zersetzung dieses Körpers durch Kali zu erklären; 1 At. Chloralid nämlich ($C^{10}\,H^2\,\dot{C}l^6\,O^6$) nimmt 3 At. Wasser auf und schliesst dann die Elemente von 3 At. Ameisensäure und 2 At. Formylsuperchlorid ein. Kali in wässeriger Lösung verbindet sich nur mit der Ameisensäure, wodurch das Formylsuperchlorid ausgeschieden wird; die alkoholische Kalilösung aber

Digitized by Google

zersetzt auch das gebildete Formylsuperchlorid und so entstehen ameisensaures Kali und Chlorkalium.

Wie aber die Bildung des Chloralids aus Chloral vor sich geht, ist nicht eher mit Sicherheit zu erklären, als bis man das, bei der Behandlung des Chlorals mit Schwefelsäure gleichzeitig auftretende zweite, nicht gasförmige Product kennt. Dieses zu isoliren ist mir bis jetzt nicht geglückt, da es in so geringer Menge entsteht, dass ich es eigentlich nur als Verunreinigung der Krystalle des Chloralids wahrnahm, und nur einmal fand ich diesen Körper in der Mutterlauge so weit von Krystallen befreit, dass ich ihn als öliges Liquidum erkennen konnte.

Die Beimischung dieses Körpers ertheilt dem Chloralid einen weit niedrigeren Schmelzpunkt, es zerfliesst in diesem Falle schon in heissem Wasser und beim Erkalten erstarrt es zu einer weniger krystallinischen oder selbst amorphen Masse.

Der Kohlenstoffgehalt und höchst wahrscheinlich auch der Wasserstoffgehalt dieses Körpers muss grösser sein wie im Chloralid, welches ich aus einigen Analysen schliesse, die ich mit letzterem, nachdem es nur einige Mal aus siedendem Alkohol krystallisirt war, anstellte. Zwei Analysen gaben übereinstimmend 20 Proc. Kohlenstoff und 0,9 Wasserstoff also 1½ Proc. Kohlenstoff und $^3/_{10}$ Pr. Wasserstoff, mehr, wie nach der aufgestellten Formel erhalten werden durfte.

Bei der Annahme jedoch, dass dieser unbekannte Körper bei der Chloralidbildung nicht als

Digitized by Google

ein wesentliches, sondern als ein davon unabhängiges Zersetzungsproduct betrachtet werden muss, wofür der Umstand spricht, dass dieser Körper immer nur in geringer Menge neben Chloralid entsteht, würde der ganze Bildungsvorgang einfach auf die Weise zu erklären sein, dass aus 4 At. Chloral bei Aufnahme von 4 At. Wasser 1 At. Chloralid ($C^{10} H^2 Cl^6 O^6$) nebst 6 At. Chlorwasserstoff und 6 At. Kohlenoxyd entstehen und indem sich ein Theil des letzteren auf Kosten von Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydirt, entsteht gleichzeitig schweflige Säure; es müsste demnach ein Gasgemenge von Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und schwefliger Säure entweichen. Die Nachweisung des Kohlenoxyds unter diesen Gasen würde die angeführte Ansicht sehr wahrscheinlich machen; leider aber habe ich bei meinen Versuchen nicht Rücksicht hierauf genommen.

Da nun Chloral in geringer Menge so schwierig rein darzustellen ist, das Chloralid dagegen sich aus sehr unreinem Chloralhydrat und selbst aus der concentrirten Lösung desselben mit Leichtigkeit vollkommen rein erhalten lässt und nach der Darstellung keine weitere Veränderung durch Einflüsse der Atmosphäre erleidet, also leicht der Elementaranalyse unterworfen werden kann, so halte ich die Darstellung des Chloralids zur Nachweisung von Chloral, wo es in geringer Menge auftritt, für sehr zweckmässig.

Zu dem Ende vermischt man eine, durch De-

Digitized by Google

stillation über Chlorcalcium bereits concentrirte Flüssigkeit, in welcher Chloral vermuthet wird, mit dem mehrfachen Volumen Schwefelsäure und erhitzt einige Zeit auf 120—130° C. Nach dem Erkalten mischt man das 5—6 fache Volumen Wasser hinzu, wodurch kohlige Theile nebst Chloralid, wenn dieses vorhanden, sich als Bodensatz von der Flüssigkeit trennen. Letztere wird abgegossen, der Bodensatz gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und mit Aether ausgezogen.

Die ätherische Lösung lässt nach dem Verdunsten ein sehr unreines Chloralid zurück. Man erhitzt es einige Zeit mit Schwefelsäure und reinigt die nach dem Erkalten abgehobene Krystallkruste auf die bereits angegebene Art.

Sollte es nicht gelingen, das Chloralid auf diese Weise vollkommen weiss zu erhalten, so unterwirft man es für sich der Destillation aus einem Oelbade, am zweckmässigsten in einem zweischenklich gebogenen Glasrohre; das Chloralid condensirt sich dabei im längeren Schenkel und ist, nachdem es einige Mal umkrystallisirt worden, zur Elementaranalyse vorbereitet.

Als Anhang dieses Abschnittes will ich noch eine Notiz über das Verhalten des Wasserstoffs zum Chloral mittheilen, und obgleich die Versuche nur im Kleinen und nicht in der Absicht angestellt wurden, diesen Einfluss des Wasserstoffs näher zu erforschen, so möchten doch die erhaltenen Resultate der Mittheilung nicht ganz unwerth sein.

Digitized by Google

Wird Chloral, welches sehr viel Chlorwasserstoff aufgelöst enthält, mit metallischem Zink in Berührung gebracht, so sieht man nicht, dass letzteres von der Säure angegriffen wird, auch dann nicht, wenn man das Ganze erwärmt. Wird aber eine, zur Lösung des Chlorals hinreichende Menge Wasser hinzugefügt oder setzt man liquide Salzsäure hinzu, so tritt eine Reaction ein, die bei hinreichender Erwärmung selbst stürmisch werden kann. Dabei zeigt sich ein eigenthümlicher, die Augen heftig zu Thränen reizender Geruch, sehr ähnlich dem, welcher sich entwickelt, wenn man Aetherdampf mit glühendem Platin in Berührung bringt.

Bei längerem gelinden Erhitzen nimmt die Flüssigkeit eine dunklere Farbe an und zuletzt wird ein hellbrauner flockiger Niederschlag abgeschieden, welcher sich theilweise an den Wandungen des Gefässes fest anhängt.

Er ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und nach dem Auswaschen geruchlos. Bei auffallendem Lichte erscheint er aus zarten Krystallschüppchen zusammengesetzt, und unter dem Mikroskope findet man ihn aus regelmässig gebildeten sechsseitigen Tafeln bestehend.

Kali zersetzt ihn unter Abscheidung von Zinkoxyd, während die überstehende Flüssigkeit sich bräunt.

Von Säuren wird er gelöst, unter Abscheidung einer braunen harzigen Masse, und gleichzeitig

Digitized by Google

entwickelt sich ein eigenthümlicher, unangenehmer Geruch. Beim Glühen auf Platinblech färbt er sich zuerst schwarz von ausgeschiedener Kohle und bei weiterem Erhitzen bleibt Zinkoxyd zurück. Im Glaskölbchen verkohlt er unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruchs und stärker erhitzt sublimiren Tröpfchen von Chlorzink. Er scheint demnach eine Verbindung von Chlorzink mit einem organischen Zinksalze zu sein.

Vermischt man die, von diesem Niederschlage abgelaufene Flüssigkeit mit Wasser, so bekommt man einen vollkommen weissen Niederschlag von basischem Chlorzink, welches nur Spuren eines organischen Körpers in sich schliesst.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist bräunlich gefärbt, sie besitzt noch immer den schon bemerkten stechenden Geruch, und dieser verschwindet nicht, wenn das Zink durch kohlensaures Natron in der Kälte gefällt wird. Das Filtrat wird beim Erwärmen dunkler und mit Kali intensiv rothbraun, während der scharfe Geruch verschwindet.

Wird die Flüssigkeit, ehe sie durch kohlensaures Natron gefällt wurde, für sich der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat ebenfalls den scharf riechenden Körper aufgelöst, zeigt aber weder saure noch alkalische Reaction.

Bei zweckmässiger Vorrichtung würde es gewiss nicht schwer fallen, diesen flüchtigen Körper zu isoliren; die schwierige Herbeischaffung des

Digitized by Google

Materials jedoch war es, welche mich bestimmte, diese Versuche nicht weiter fortzusetzen, da ich sie ohnedem in anderer Erwartung angestellt hatte.

IV. Notiz über die ölartigen Producte, welche neben Chloral aus Stärke und Zucker durch Einwirkung von Chlor entstehen.

Wie schon bei der Darstellung des Chlorals aus Stärke und Zucker angeführt wurde, werden ausser diesem unter gewissen Umständen noch einige ölartige und ein harziger Körper gebildet, von denen es jedoch scheint, dass sie sämmtlich auf einen dieser Körper, auf das bei den Rectificationen der wässerigen Chlorallösung erhaltene schwefelgelbe Oel zurückgeführt werden können.

Da es mir aber bis jetzt nicht gelang, dieses Verhältniss hinreichend klar darzulegen, so halte ich mich nicht für befugt, diesen Körpern schon jetzt Namen zu ertheilen und ich werde sie also zur leichteren Uebersicht folgendermassen bezeichnen:

α. Oel. Der bei den Rectificationen der wässerigen Chlorallösung erhaltene, schwefelgelbe ölartige Körper.

β. Oel. Der nach der Destillation des Chloralhydrats über Chlorcalcium bei + 150 — 160° übergehende gelbe, und

γ. Oel, der, dem Formylsuperchlorid ähnlich riechende, fast farblose ölartige Körper.

Digitized by Google

Das α Oel tritt unter allen Umständen unter den Zersetzungsproducten der Stärke und des Zuckers durch Chlor im Ausscheidungszustande auf, es ist die hauptsächlichste Ursache des so äusserst scharfen Geruches der Destillate und wird bei dem oben erwähnten Verhältniss von Stärke, Braunstein und Salzsäure in geringerer Menge wie das Chloral gebildet; es gelingt aber nicht, diese ganze Quantität isolirt zu bekommen, indem ein grosser Theil mit dem Chloral verbunden bleibt und nur durch Zerstörung von diesem zu trennen ist.

Eine reichere Ausbeute wird erhalten, wenn man die Menge der Stärke gegen die übrigen Substanzen verdoppelt und die Chlorwasserstoffsäure mit etwa ihrem anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt.

Hat dabei das Destillat den scharfen Geruch verloren, so setzt man, je nach Erforderniss, Salzsäure oder Braunstein in kleinen Quantitäten hinzu, wodurch jedesmal ein Aufbrausen entsteht und dem Destillate wiederum der scharfe Geruch mitgetheilt wird. Ebenfalls hat man fortwährend für eine zweckmässige Verdünnung des Gemisches Sorge zu tragen, indem dieser Körper, wenn das Gemisch durch aufgelöstes Manganchlorür zu concentrirt und dadurch der Siedepunkt zu hoch gestiegen ist, eine Zersetzung erfährt, wodurch sich dem α Oel das β Oel beimischt, während sich auf dem Destillations-Gemische irisirende Bläschen und später ausgeschiedene Harzmassen zeigen.

Digitized by Google

Das γ Oel wird bei diesem Verhältniss nicht gebildet und ebenfalls fällt die Ausbeute an Chloral geringer aus.

Die ganze Menge des α Oels ist in dem Destillate gelöst, und um es daraus zu erhalten, unterwirft man dieses, nachdem Kochsalz darin gelöst wurde, so oft von Neuem der Destillation, als im Anfange derselben noch Oeltropfen ausgeschieden werden.

Das α Oel ist hauptsächlich dadurch characterisirt, dass es, bei Abwesenheit von Chloral, in kaltem Wasser weit löslicher ist, wie in warmem; eine kalt gesättigte Lösung wird beim Erwärmen sogleich trübe und bei etwa 50° C. scheidet sich der grösste Theil desselben in Tropfen aus, während die Flüssigkeit sich wieder klärt.

Hierdurch ist ein sicheres Mittel gegeben, es von fremden Einmengungen zu trennen; man schüttelt es mit möglichst kaltem Wasser innig zusammen, trennt aus der geklärten Lösung das α Oel durch Erwärmen, behandelt den Rückstand mit derselben Flüssigkeit so oft auf gleiche Weise, als sich dieser Körper durch Erwärmen noch abscheidet und wäscht ihn endlich mit heissem Wasser bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird.

Durch diese Reinigung ist ein bedeutender Verlust nicht zu vermeiden; mit noch grösseren Schwierigkeiten jedoch ist die Entwässerung verbunden.

Digitized by Google

Bei Gegenwart von Wasser bildet dieser Körper ein klares, schwefelgelbes, in Wasser niedersinkendes Oel und verwandelt seine Farbe nur langsam in eine goldgelbe. Ist jedoch alles sichtbare Wasser entzogen, so wird die Farbe dunkeler, es scheidet sich Chlorwasserstoff ab und die Zersetzung schreitet dann, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren, schnell fort.

Versucht man die Entwässerung durch hineingebrachtes Chlorcalcium zu bewerkstelligen, so wird dieser Körper augenblicklich braun, es werden harzähnliche Massen abgeschieden und das noch unzersetzte Oel reagirt stark sauer von freiem Chlorwasserstoff.

Eine gleiche, jedoch langsamere Zersetzung erleidet es in trockner Luft, so wie unter dem Recipienten der Luftpumpe, und der einzige Weg, es für die Analyse zu entwässern, besteht darin, dass man es neben Kali nur so lange im luftleeren Raume lässt, bis seine Farbe sich zu verdunkeln anfängt, es dann in Kölbchen füllt und diese zuschmilzt.

Aber die Entwässerung geschieht auf diese Weise sicher nicht vollständig, indem die Bräunung sich schon nach wenigen Stunden zu zeigen anfängt, und dieser Umstand muss also bei Berechnung der Zusammensetzung dieses Körpers berücksichtigt werden.

Das auf diese Weise gereinigte α Oel habe ich keiner Elementaranalyse unterwerfen können, in-

Digitized by Google

dem erst zahlreiche missglückte Entwässerungsversuche mich den einzigen, hier einzuschlagenden Weg kennen lehrten, und bei diesen Versuchen wurde leider fast der ganze Vorrath, welchen ich besass, verbraucht. Um wenigstens annähernd die Zusammensetzung zu erfahren, wurde die folgende Analyse mit einem α Oele, so wie es bei den Destillationen erhalten war, angestellt; es war über Schwefelsäure bis zur Bräunung getrocknet und zeigte eine deutliche saure Reaction.

0,2742 mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,3695 Kohlensäure und 0,0763 Wasser = 36,79 Pr. Kohlenstoff und 3,09 Wasserstoff.

0,1768 mit kaustischem Kalk verbrannt gaben 0,3403 Chlorsilber = 47,59 Proc. Chlor.

Diese Resultate stimmen bis auf den Kohlenstoff, welcher um 0,6 Proc. höher ausfällt, mit der Formel $C^{18} H^{9} Cl^{4} O^{4}$, und obgleich diese Formel nicht die richtige sein wird, so zeigt sie doch unzweideutig, dass Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor in dem Verhältniss zugegen sind, in welchem sie Wasser und Salzsäure bilden, und betrachtet man einen Theil des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Chlors als Wasser und Salzsäure, welche nicht zur Mischung des Körpers gehören, wozu man nach dem bereits Angeführten berechtigt ist, so würde in demselben Verhältniss der Kohlenstoff sich erhöhen. Dann aber zeigt sich ein interessantes Verhältniss zwischen diesem Körper und dem so genannten künstlichen Ameisenöl, dessen Bildung zuerst Dö-

Digitized by Google

bereiner *) bei Darstellung der Ameisensäure aus Stärke, Braunstein und Schwefelsäure beobachtete und welches später von Stenhouse **) und nach ihm von Fownes ***) analysirt wurde.

Stenhouse stellte die Formel $C^6 H^4 O^2$ für diesen Körper auf, Fownes jedoch, welcher ihn Furfurol nannte, glaubte, dass die Formel verdreifacht werden müsse, indem er einige sehr interessante Körper, das Furfurolamid und Furfurin daraus darstellte, welche sich nicht anders als aus der Formel $C^{15} H^6 O^6$ ableiten lassen.

Schon in der Bildung des Furfurols und des α Oeles zeigt sich einiger Zusammenhang. Beide entstehen, wenn man auf Stärke einen Körper einwirken lässt, welcher grosse Verwandtschaft zum Wasserstoff hat, beide werden nur in geringer Menge neben Ameisensäure und Kohlensäure gebildet und auch ihre Eigenschaften zeigen in mancher Hinsicht Uebereinstimmung.

Das frisch rectificirte Furfurol ist fast farblos, in Berührung mit Wasser wird es nach und nach gelb, entzieht man ihm dieses jedoch, so wird es schon nach einigen Stunden bräunlich und zuletzt ganz schwarz. Durch Kali wird es wie das α Oel gelöst und aus den Lösungen beider scheiden Säuren ein braunes Harz ab.

---

*) Annal. d Pharm. Bd. III. S 141.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. S. 301–304.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. LIV. S. 52–66.

Digitized by Google

Da nun auch das Furfurol Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss in sich schliesst, in welchem sie Wasser bilden, so zweifle ich nicht an einer Verwandtschaft zwischen beiden Körpern.

Denkt man sich die Hälfte des Sauerstoffs im Furfurol durch Chlor vertreten, so entsteht ein Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C^{16} H^6 Cl^3 O^3$ ausgedrückt werden müsste und welcher demnach in 100 Theilen zusammengesetzt wäre, aus:

C.	—	39,79
H.	—	2,65
Cl.	—	46,97
O.	—	10,59
		100,00

Diese berechnete Zusammensetzung weicht zwar bedeutend von der gefundenen ab; nimmt man aber an, dass dem analysirten Körper etwa 2—3 Proc. Wasser und 1 Proc. Chlorwasserstoff beigemischt waren, so werden diese Abweichungen unbedeutender, so dass sie die unvermeidlichen Fehler der Analyse nicht sehr übertreffen. Dass aber während der Zersetzung eine Verringerung des Kohlenstoffs, so wie eine Vergrösserung des Chlorgehaltes Statt findet, beweisen zwei übereinstimmende Analysen, bei welchen das Oel, während dem Trocknen über Schwefelsäure, so weit zersetzt war, dass sich der gebildete harzige Körper bereits in Klümpchen ausgeschieden hatte; es wurden dabei 26 Proc. Kohlenstoff und 66 Proc. Chlor erhalten.

Digitized by Google

In Betreff der übrigen Eigenschaften des α Oeles muss ich noch Folgendes hinzufügen:

Durch Schwefelsäure zerfällt es, ähnlich wie bei Wasserentziehung durch Chlorcalcium, in Chlorwasserstoff und den harzigen Körper; doch wird ein Theil des letzteren durch die dabei eintretende Erhitzung noch weiter verändert, indem sich gleichzeitig Kohle ausscheidet. Kaustisches so wie kohlensaures Kali bringen eine gleiche Zersetzung in ihm hervor; in diesem Falle jedoch werden die, früher als Chlorwasserstoff austretenden Aequivalente von Chlor und Wasserstoff durch das Kali entzogen, es wird Chlorkalium gebildet und die noch übrigen Elemente treten zu dem harzartigen Körper zusammen.

Selbst bei der Destillation der wässerigen Lösung dieses Oeles tritt eine ähnliche Zersetzung in geringerem Maasse ein, welches man aus der sauren Reaction des Destillates, so wie aus der Färbung der Destillations-Flüssigkeit erkennt. Augenscheinlicher jedoch tritt sie hervor, wenn das Oel mit nur wenig Wasser der Destillation unterworfen wird, es geht scheinbar unverändertes Oel neben sehr sauer reagirendem Wasser über und als Rückstand erhält man ein dickflüssiges, braunes Liquidum, aus welchem, bei weiterem Erhitzen, das β Oel entsteht, während eine zähe Harzmasse zurückbleibt.

Durch dieses Verhalten ist ebenfalls die Bildung des harzigen Körpers im ursprünglichen De-

Digitized by Google

stillations-Gemische zu erklären, welche bei dem zuletzt angegebenen Verhältnisse von Stärke, Braunstein und Salzsäure, wenn man nicht fortwährend für eine zweckmässige Verdünnung sorgt, eintritt. Er zeigt anfangs eine sehr weiche Consistenz, war er jedoch längere Zeit mit der siedenden Flüssigkeit in Berührung, so wird er fester und sein Volumen vermindert sich, indem sich dem α Oel das β Oel beimischt. Dieser harzige Körper ist in Kali und ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure ohne Erhitzung löslich, aus ersterem lässt er sich durch Säuren, aus letzterem durch Wasser, scheinbar unzersetzt, abscheiden; von Alkohol und Aether wird er gelöst und beim Verdunsten der Lösungsmittel erhält man wieder dieselbe amorphe Harzmasse. Diese lässt sich nicht austrocknen, haftet sehr fest an allen Gegenständen, welche damit in Berührung gebracht werden und verbrennt mit leuchtender, schwach grün gesäumter Flamme, welche Erscheinung jedoch von einer geringen Beimischung des α- oder β-Oeles herrühren mag.

Das β Oel ist, wie aus dem Vorhergehenden einleuchtet, ein Zersetzungs-Product des α Oeles; es ist diesem, was Farbe und Geruch anbetrifft, sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch, indem seine Farbe bei Gegenwart von Chloral schnell dunkler wird, was beim α Oel nicht der Fall ist, hauptsächlich aber durch sein Verhalten zum Wasser; während das α Oel in kaltem Wasser löslicher war und sich durch Erwärmen abscheiden liess, ist

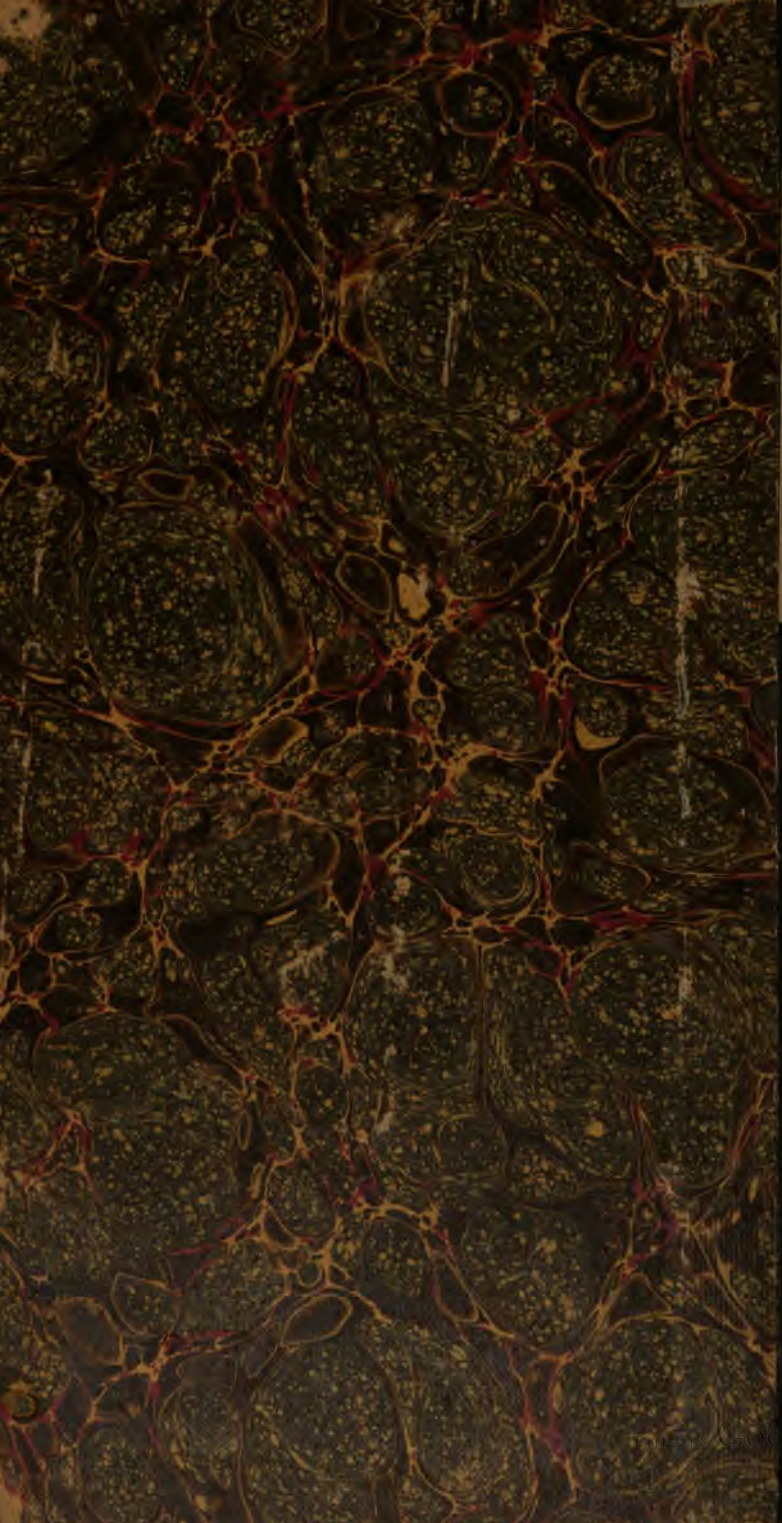
Digitized by Google

dieses leichter in heissem Wasser löslich, die Lösung wird beim Abkühlen trübe und scheidet endlich einen Theil des Oeles in Tropfen aus. Es wurde in zu unbedeutender Menge erhalten, als dass eine Elementar-Analyse hätte angestellt werden können.

Das γ Oel ist farblos, schwerer wie Wasser und scheint darin nur sehr wenig löslich zu sein. Im Geruche hat es grosse Aehnlichkeit mit dem Formylsuperchlorid, unterscheidet sich aber von diesem durch sein Verhalten zu Schwefeläure, durch welche es augenblicklich in eine schwarze, kohlige Masse unter Salzsäure-Entwicklung verwandelt wird.

Es entsteht nur dann, wenn ein grosser Ueberschuss von Chlor auf Stärke einwirkt, so z. B. im Anfange der Destillation des Gemisches, welches ich zur Bereitung des Chlorals anführte, dagegen erhält man es durchaus nicht, wenn eine grössere Menge von Stärke angewandt wird.

Auch dieser Körper wurde in so geringer Menge erhalten, dass ich ihn nicht der Analyse unterwerfen konnte und es bleibt also einer ferneren Untersuchung vorbehalten, das gegenseitige Verhältniss dieser ölartigen Körper, welche ich nur ihrem allgemeinsten Verhalten nach beschreiben konnte, in ein klareres Licht zu stellen.

Digitized by Google

Digitized by Google